

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-81570

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月31日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/628			C 0 4 B 35/00	B
H 0 1 F 1/36			H 0 1 F 1/36	

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-248494

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月2日

(71) 出願人 000204284

太陽誘電株式会社
東京都台東区上野6丁目16番20号

(72) 発明者 阿部 紳一

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(72) 発明者 片岡 伯央

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(74) 代理人 弁理士 佐野 忠

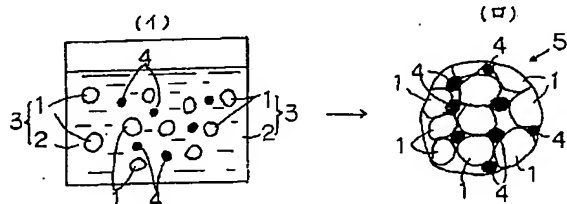
(54) 【発明の名称】 セラミック材料粉末の製造方法

(57) 【要約】

【目的】セラミック材料粉末を得る際に異なる組成の複数の未完成原材料粉末を湿式混合して得られるスラリーを乾燥して乾燥粉末を得る場合にその解砕性、分散性を改善する。

【構成】スラリーにその溶媒に溶解せず加熱により揮発除去できる化合物を分散質とする分散液を混合してからそのスラリーを乾燥させる工程と、該乾燥粉末を熱処理する工程を有するセラミック材料粉末の製造方法。

【効果】上記目的を達成し、化合物は熱処理により揮発除去できるので不純物として残らず、熱処理により組成比が一定でバラツキのないセラミック材料粉末が得られ、高性能、高精度の電子部品用材料を提供できる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 組成の異なる複数の未完成原材料粉末を湿式混合して得られるスラリーを乾燥して混合粉末を得る工程と、該混合粉末を熱処理する工程を有するセラミック材料粉末の製造方法において、上記スラリーの乾燥は該スラリーに使用の溶媒に溶解しない上記熱処理により容易に揮散除去できる化合物を分散質に有する分散液を該スラリーに加えた後行なうセラミック材料粉末の製造方法。

【請求項 2】 スラリーは溶媒に水を使用し、熱処理により容易に揮散除去できる化合物は樹脂であり、分散液はエマルジョンである請求項 1 記載のセラミック材料粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミック材料粉末を得る際に複数の未完成原材料粉末を湿式混合して得られるスラリーを乾燥して混合粉末を得る工程において、その乾燥方法を改善したセラミック材料粉末の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】セラミックスは電子部品に幅広く用いられているが、そのセラミックスを得るにはセラミック誘電体材料、セラミック磁性体材料等が製造される。例えばセラミック誘電体材料は、例えば炭酸バリウム、酸化チタン等の複数の誘電体原料粉末を所定の比率で混合粉砕し、ついでこれを仮焼し、 BaTiO_3 の組成の金属酸化物の材料粉末を得る。この材料粉末に有機バインダーを加えてボールミル等により解砕して造粒し、この造粒物を例えば板状に圧縮成形するいわゆる乾式成形を行ない、その得られた成形物を焼成し、さらにこの焼成体に電極を形成してセラミックコンデンサを作成したり、あるいはその材料粉末に有機バインダー等を含有させてボールミル等により解砕して分散させたスラリーを用いてシート状体を作成するいわゆる湿式成形を行って多数のグリーンシートを形成し、それぞれのグリーンシートに内部電極材料ペースト膜を形成して積層し、焼成することにより積層セラミックコンデンサを作成している。また、磁性材料として、例えば Ni-Zn フェライトや Mn-Zn 等のフェライトの粉末を得るには、構成金属原子の酸化物や炭酸塩の原料粉末を混合し、その混合物に熱処理を行なう。これにより得られたフェライト粉末は電子部品用材、例えば磁性材としてのフェライト焼成体の材料とすることが行われている。

【0003】上記のセラミック誘電体材料粉末、セラミック磁性材料粉末が得られる製造工程においては、上述したように、誘電体原料粉末を混合粉砕したり、酸化物や炭酸塩の原料粉末を混合する等、組成の異なる複数の原料粉末を混合することが行われるが、これらの混合は水を溶媒にしてボールミル等で機械的行なわれ、その

得られたスラリーは乾燥され、その乾燥した混合粉末が仮焼等の熱処理を施されてそれぞれのセラミック材料粉末が得られる。この際、例えばセラミック誘電体材料粉末の場合には、得られた例えば BaTiO_3 、 SrTiO_3 等のチタン酸塩の主成分に TiO_2 、 SiO_2 、 Bi_2O_3 等の酸化物の副成分を溶媒の水等とともに加え、湿式混合を行なってスラリーを得、以下上述したことと同様に脱水乾燥後仮焼し、所定の金属原子組成比のチタン酸塩である完成セラミック誘電体材料粉末とし、これを用いて乾式成形あるいは湿式成形を行ない、さらにその成形物を用いて焼成体とすることも行われている。

【0004】これらの原料粉末の混合物のスラリーや、未完成材料粉末の主成分と副成分の混合物のスラリーを乾燥させて混合粉末を得るには、乾燥効率等の点からスプレードライヤーが良く用いられる。これは、乾燥室に加熱乾燥空気を供給し、室内に加熱乾燥空気が流通するようにしておいた状態で、アトマイザーと呼ばれる噴霧器からスラリーを噴霧し、乾燥した粒子を自重により落下させて回収するものであるが、一般には、粒径の大きいものはこれで回収できるが、粒径の小さいものは流通空気とともにサイクロンに導きこて捕集し、さらに捕集し切れない細かい粒径のものはバブフィルターにより濾し採るとことが行われている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このようなスプレードライヤーによるスラリーの乾燥は、熱による瞬間乾燥になるので、分散媒の水が急激に除かれる結果、乾燥粒子間の密度が急激に上昇して凝集し易く、その凝集力も強くなり易い。このような乾燥粉末は粒子が非常に固く結び付いており、例えばセラミック誘電体材料を得る場合の後工程において有機バインダーを加えて解砕して造粒したり、あるいはその解砕した粒子の分散物であるスラリーを得る際に、その解砕性、分散性が劣化し、乾式成形の場合には造粒物の金型に対する充填性、すなわち均一かつ高密度に充填させる性能が低下し、その成形物の焼成体からなるセラミック素体の焼結性が低下し易く、また、湿式成形の場合も均一かつ高密度に充填したグリーンシートが得られず、これを用いた積層体の焼成体からなるセラミック素体の焼結性が低下し易い。このように焼結性が低下すると、最近の小型化、高性能化が期待されているセラミック電子部品の部材としての要求に 대응することができない。また、このように凝集した粒子が多いと、上述した仮焼を行ったときに、粒子が反応して反応物が得られる際にその隣接する成分比が一定にならず、例えば得られるチタン酸塩の組成が異なるというような問題も起こり、高性能、高精度のセラミック素体、ひいてはセラミック電子部品が得られないという問題もある。

【0006】本発明の第 1 の目的は、未完成原材料粉末

のスラリーの乾燥において凝集がなく解砕性、分散性の良い粉末粒子を得ることができるようにしたセラミック材料粉末の製造方法を提供することにある。本発明の第2の目的は、未完成原材料粉末のスラリーの乾燥において後工程の仮焼等により得られる化合物に不純物が残留することがないようにしたセラミック材料粉末の製造方法を提供することにある。本発明の第3の目的は、組成比が一定かつバラツキを少なくできるようにしたセラミック材料粉末の製造方法を提供することにある。本発明の第4の目的は、高性能、高精度のセラミック電子部品

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、(1)、組成の異なる複数の未完成原材料粉末を湿式混合して得られるスラリーを乾燥して混合粉末を得る工程と、該混合粉末を熱処理する工程を有するセラミック材料粉末の製造方法において、上記スラリーの乾燥は該スラリーに使用の溶媒に溶解しない上記熱処理により容易に揮散除去できる化合物を分散質に有する分散液を該スラリーに加えた後行なうセラミック材料粉末の製造方法を提供するものである。また、本発明は、スラリーは溶媒に水を使用し、熱処理により容易に揮散除去できる化合物は樹脂であり、分散液はエマルジョンである上記(1)のセラミック材料粉末の製造方法を提供するものである。

【0008】本発明の原理を簡単に説明すると、図1において、(イ)に示すように分散させた分散粒子1、1・・・(組成の異なる複数の未完成原材料粉末の混合体を○印で単純化して示す)と、水2からなるスラリー3に水に溶解しない化合物4、4・・・(●印)を混合すると、この混合物を乾燥させるときは、(ロ)に示すように、乾燥する際に分散粒子1、1・・・が集まって一つの乾燥粒子5を形成するが、各分散粒子1、1・・・の間には化合物4が介在しているので、分散粒子相互間の結合は弱く、容易に壊れ易い構造になっている。この乾燥粒子を熱処理すると各分散粒子毎に反応を行うことができる。この化合物が水に溶解するものでは、分散粒子はこの化合物の薄い膜で覆われるので相互の結び付きは緩くはならない。

【0009】本発明において、「熱処理により容易に揮散除去できる化合物」とは、仮焼等の熱処理、例えば400℃程度で揮散又は分解して揮散する化合物をいい、例えば樹脂、ゴム等の有機化合物が挙げられ、樹脂には酢酸ビニル系樹脂(酢酸ビニルの単独重合体あるいは酢酸ビニルを共重合成分に有する共重合体樹脂)、アクリル系樹脂(メタ)アクリル酸エスルの単独重合体あるいは(メタ)アクリル酸エスルを共重合成分に有する共重合体樹脂)等が挙げられ、これらは1種又は2種以上混合して用いられる。このような化合物は、「組成

の異なる複数の未完成原材料粉末を湿式混合して得られるスラリーに使用の溶媒に溶解しない」ことが必要である。この場合のスラリーは、水が使用されることが多いが、これに溶解する溶剤を使用しても良いが、上記化合物はこれに溶解しないものである必要がある。「溶解しない」とは膨潤する程度のものも含む。「化合物を分散質に有する分散液」とは、溶媒に分散させた上記化合物を有する分散液であり、この溶媒に上記スラリーに使用の溶媒と同じものあるいは類似のものをを用いることがその化合物をスラリーに加えたときに溶解しない点で好ましい。このような分散液としては、エマルジョンが挙げられるが、懸濁重合法による分散液、ラテックス等も用いられ、これはそれぞれあるいは相互に2種以上混合して用いても良い。

【0010】スラリー中の未完成原材料粉末の分散粒子に対する上記化合物の混合割合は、5～30重量%が好ましく、これより少ないと乾燥粒子において分散粒子の凝集が起こり易く、これより多いと乾燥粒子における分散粒子の密度が小さくなり、仮焼等の熱処理効率が悪くなる。また、スラリーに加える分散液の上記化合物の粒度分布は、0.1μm～1.5μmであることが好ましい。このようにすると、スラリー中の分散粒子の粒度分布が例えば0.1μm～1.0μmであるので、図1(ロ)に示すように、分散粒子の各粒径毎にこれに合った粒径の化合物の粒子が配置され、乾燥粒子そのものの密度を高くでき、後の工程の仮焼等の熱処理効率を良くすることができる。このことから、本発明において「化合物」に「0.1μm～1.5μmの粒度分布を有する」の限定を付しても良く、また、「組成の異なる複数の未完成原材料粉末を湿式混合」を「組成の異なる粒度分布が0.1μm～1.0μmの複数の未完成原材料粉末を湿式混合」のように限定しても良い。スラリーに分散液を加える方法には、攪拌機にて混合する方法で良いが、スラリーを得るには、最初攪拌機で粗分散を行い、ついでビーズミルで高分散させることが好ましい。

【0011】本発明において、「組成の異なる複数の未完成原材料粉末」とは、上記の「従来の技術」の項で説明したように、セラミック誘電体材料粉末、セラミック磁性体材料粉末を得る際の当初の原料粉末のみならず、例えばチタン酸塩の粉末に副成分の粉末を混合するときのように未完成セラミック材料粉末に他の成分を加える場合、その他セラミック基板を製造する場合等、セラミック材料粉末を得る過程で使用され混合されるいずれの粉末もこれに含まれる。「未完成原材料粉末」は「未完成セラミック原材料粉末」、「セラミック焼成体用未完成原材料粉末」としてもよく、「原材料」は、原料と材料を総括した上位概念である。

【0012】スラリーの乾燥を行うには、詳細は後述するスプレードライヤー法に限らず、フィルタープレスを行った後、バット乾燥する方法、回転する加熱金属ドラ

10

20

30

40

50

ム上にスラリーをスプレーし乾燥粉末をスクレーパーで掻き採る方法、スラリーを減圧乾燥式に噴霧し水を蒸発させて乾燥させるフリーズドライ法、傾斜したロータ中にスラリーを上から流し、下から加熱空気を送って加熱乾燥させるロータリーキルン法、マイクロウェーブで乾燥させるマイクロウェーブ乾燥法等粉末のスラリーから乾燥粉末を得るいずれの方法も用いることができる。このようにして得られる乾燥した粉体の粒度分布は $10\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ であることが好ましい。この粉体については上記の「従来の技術」の項で説明したと同様にその後の処理が施され、セラミック材料粉末（完成セラミック材料粉末）が得られ、さらにこれを用いてセラミック素体が得られ、小型化、高性能、高精度のセラミック電子部品とすることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】詳細は以下の実施例により説明するが、スラリーの溶媒に溶解性を有しない化合物として酢酸ビニル樹脂を用い、溶媒に水を使用したエマルジョンを用いると、図1に示すように、組成の異なる複数の粉末の混合体からなる分散粒子の間にその樹脂粒子が介在し、その分散粒子の凝集を避けることができ、その状態で熱処理すると、各粒子毎に反応を行うことができ、しかも樹脂粒子は加熱により分解除去されるので残留せず、その隙間が生じるので各粒子は容易に解砕され、分散性を良くできる。また、各分散粒子は複数の成分が一定比率で混ぜ合わされた状態のスラリーにおけると同様あるいはこれに近い状態にできるので、仮焼等の熱処理を行うと組成が均一でそのバラツキの少ない反応生成物を得ることができる。

【0014】

【実施例】

実施例1

BaTiO_3 を得るために、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$ の粒度分布を持つ原料粉末として BaCO_3 70.21g、 TiO_2 30.16gを正確に秤量し、これらの粉末と溶媒である水を1:1の重量比になるように計量した後、この配合物をディスパーミル（攪拌機）にて16時間混合した。ついで得られたスラリーをビーズミルにて所定の条件で湿式分散を行った。このようにして得られたスラリーに酢酸ビニル樹脂エマルジョン（粒度分布 $0.1\mu\text{m}$ ～ $1.5\mu\text{m}$ の樹脂分50重量%の水中分散液）をスラリー中の固形分（粉末全体）に対して0.5重量%混合し、1時間ディスパーミルで分散した。

【0015】その後、図2に示すように、乾燥室6の上端にアトマイザー（噴霧ノズル）7、そのアトマイザーの下端側に加熱乾燥空気供給口8を有し、さらに乾燥粉体取り出し口9を有するスプレードライヤー装置10に、補助回収手段としてサイクロン11、バグフィルター12を順次接続し、所定の条件によりスプレー乾燥を行い、乾燥粉末を得た。このようにしてスプレードライ

ヤー装置10、サイクロン11、バグフィルター12から乾燥粉末を得たが、スプレードライヤー装置10から得られた乾燥粉末の粒度分布は $30\mu\text{m}$ ～ $60\mu\text{m}$ であった。

【0016】次に、スプレードライヤー装置9から得られた乾燥粉末をトンネル炉にて 500°C 、2時間の条件で熱処理（仮焼）を行なった。このようにして得られた粉体のタップ密度を測定した結果（○印）を図3に示す。なお、タップ密度は、 100ml のメスシリンダーに上記の試料の粉体50gを投入し、タップ回数10回を加えるごとの高容積を測定し、その粉体50gと高容積から算出した。また、溶媒中での粉体の解砕性、分散性を調べるために、0.1リットルの水中に上記の試料の粉体を1g投入し、超音波（出力 $200\mu\text{A}$ 、周波数 20KHz ）の照射時間による粒度分布（レーザー回折粒度分布D50%値（ μm ））を調べた。その結果（○印）を図4に示す。レーザー回折粒度分布D50%値とは、累積粒度分布を体積換算したときの全体の50%に達したときの粒径（直径）である。

【0017】実施例2

実施例1において、酢酸ビニル樹脂エマルジョンをスラリーの固形分に対して2.0重量%加えた以外は同様にしてスプレードライヤーにて乾燥した粉体を得、これについても実施例1と同様に試験した結果（△印）を図3、4に示す。

【0018】比較例1

実施例1において、酢酸ビニル樹脂エマルジョンをスラリーに加えなかった以外は同様にしてスプレードライヤーにて乾燥した粉体を得、これについても実施例1と同様に試験した結果（□印）を図3、4に示す。

【0019】図3の結果から、酢酸ビニルエマルジョンの添加量が増加するほど粉体密度が低下していくことが分かる。また、図4から、酢酸ビニルエマルジョンの添加量が増加するほど解砕性が良く、その結果分散性が向上することが分かる。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、混合粉末のスラリーの乾燥においてその溶媒に溶解性を有しない化合物を添加してその乾燥を行うようにしたので、凝集がなく解砕性、分散性の良い粉末粒子を得ることができ、しかも不純物が残留することがないようにしたので、組成比が一定かつバラツキが少なくなるようにしたセラミック材料粉末が得られ、これを用いて小型化可能な高性能、高精度のセラミック電子部品を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明の原理を示す説明図である。

【図2】スプレードライヤー装置を用いた乾燥装置の説明図である。

【図3】本発明の実施例と比較例によるスラリーの乾燥粉末の密度を示すグラフである。

【図4】本発明の実施例と比較例によるスラリーの乾燥
粉末の解砕性を示すグラフである。

【符号の説明】

1 混合粉末の粒子

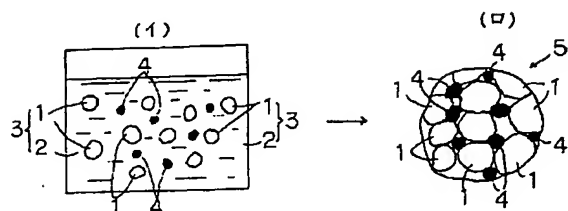
* 2 溶媒の水

3 スラリー

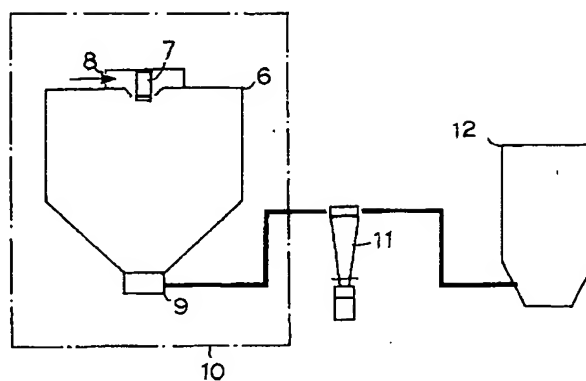
4 化合物の粒子

* 5 乾燥粒子

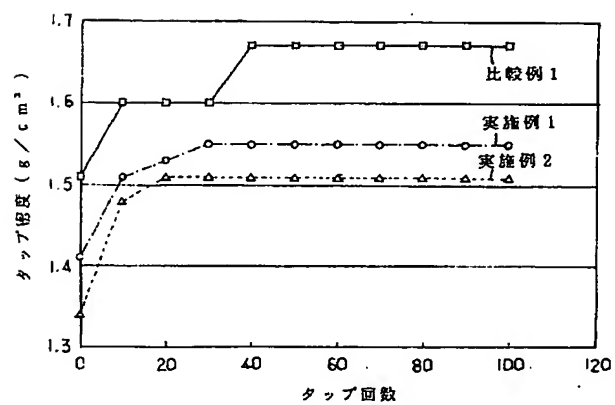
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

